

Kunimi et al  
Filed 7/23/03  
Q76457  
10f4

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 7月25日

出願番号  
Application Number:

特願2002-216356

[ST.10/C]:

[JP2002-216356]

出願人  
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2002年11月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3090970

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P154678  
 【提出日】 平成14年 7月25日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C08G 61/00  
 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内  
 【氏名】 国見 信孝

【発明者】  
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内  
 【氏名】 吉田 祐司

【特許出願人】  
 【識別番号】 000002093  
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】  
 【識別番号】 100093285  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 久保山 隆  
 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
 【識別番号】 100094477  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 神野 直美  
 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
 【識別番号】 100113000  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 中山 亨  
 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

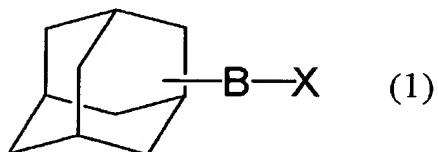
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アダマンタン化合物及びそれを用いる絶縁膜形成用塗布液

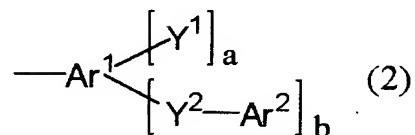
【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

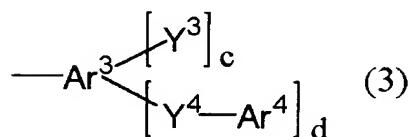
式(1)で示されるアダマンタン化合物。



(式中、Bは、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表し、Xは式(2)で示される1価の有機基を表す。)

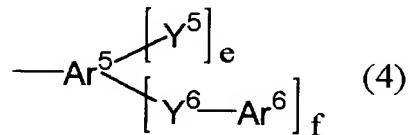


(式中、Ar<sup>1</sup>は、置換されていてもよい三価以上の芳香族環を表し、Ar<sup>2</sup>は、置換されていてもよいアリール基又は式(3)で示される1価の有機基を表し、Y<sup>1</sup>は、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数2～6のアルキニル基を表し、Y<sup>2</sup>は、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表し、a及びbは、各々0～5の整数を表わすが、a+bは2以上5以下である。)



(式中、Ar<sup>3</sup>は、置換されていてもよい二価以上の芳香族環を表し、Ar<sup>4</sup>は、置換されていてもよいアリール基又は式(4)で示される1価の有機基を表し

、 $Y^3$ は、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数2～6のアルキニル基を表し  
 、 $Y^4$ は、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を  
 表し、c及びdは、各々0～5の整数を表わし、 $c+d$ は1以上5以下である。  
 )



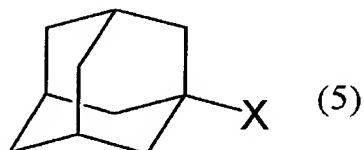
(式中、 $Ar^5$ は、置換されていてもよい二価以上の芳香族環を表し、 $Ar^6$ は  
 、置換されていてもよいアリール基を表し、 $Y^5$ は、炭素数2～6のアルケニル  
 基又は炭素数2～6のアルキニル基を表し、 $Y^6$ は、炭素数2～6のアルケニレ  
 ン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表し、e及びfは、各々0～5の整数  
 を表わし、 $e+f$ は1以上5以下である。)

#### 【請求項2】

Bが直接結合である請求項1に記載のアダマンタン化合物。

#### 【請求項3】

式(1)で示される化合物が式(5)で示される化合物である請求項1または  
 2記載のアダマンタン化合物。



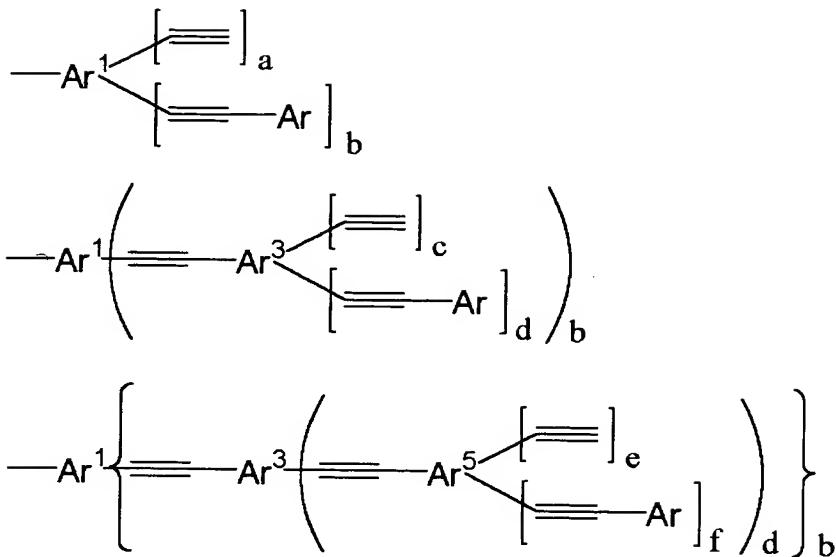
(式中、Xは、前記と同じ意味を表す。)

#### 【請求項4】

$Y^1$ が炭素数2～6のアルキニル基であり、 $Y^2$ が炭素数2～6のアルキニレ  
 ン基である請求項1～3のいずれかに記載のアダマンタン化合物。

#### 【請求項5】

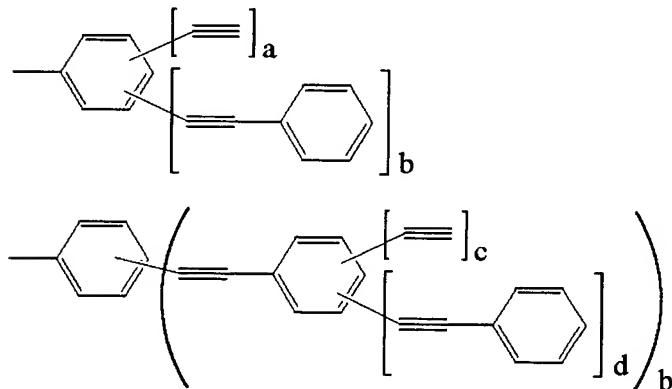
Xが下記の群から選ばれる1価の有機基である請求項1～4のいずれかに記載  
 のアダマンタン化合物。



(式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^5$ 、a、b、c、d、e及びfは、前記と同じ意味を表し、Arは置換されていてもよいアリール基を表わす。)

**【請求項6】**

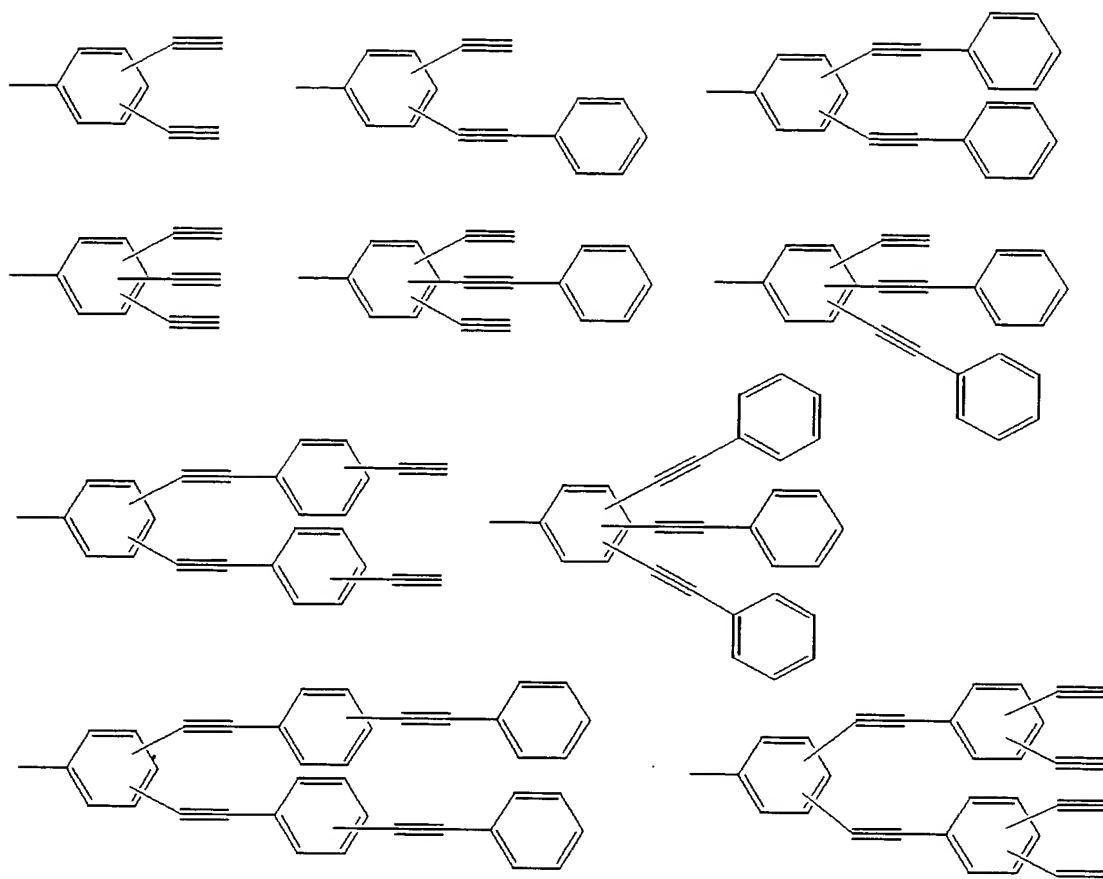
Xが下記の群から選ばれる1価の有機基である請求項1～5のいずれかに記載のアダマンタン化合物。



(式中、a、b、c及びdは、前記と同じ意味を表す。)

**【請求項7】**

Xが下記の群から選ばれる1価の有機基である請求項1～6のいずれかに記載のアダマンタン化合物。



## 【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載のアダマンタン化合物を重合して得られる樹脂

## 【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれかに記載のアダマンタン化合物及び請求項 8 記載の樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有してなることを特徴とする絶縁膜形成用塗布液。

## 【請求項 10】

請求項 9 記載の塗布液を基板に塗布し、熱処理することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

## 【請求項 11】

熱処理を行った後、3 次元架橋する請求項 10 記載の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、アダマンタン化合物及びそれを用いた絶縁膜形成用塗布液に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、半導体デバイスは配線微細化に伴い、電子信号の伝達速度が遅くなる配線遅延が問題となっている。配線遅延の問題を解決するためには、配線自体の性能向上、配線間の干渉を低減するなどの方策が挙げられる。配線間の干渉を低減する方法としては、絶縁膜の絶縁性能の向上が挙げられる。絶縁性能の向上のために、より比誘電率が低い絶縁膜の開発が望まれている。

## 【0003】

有機材料は比誘電率が低いことから絶縁膜の材料として注目されており、ベンゾシクロブテン系の樹脂が知られているが、該樹脂の比誘電率は2.7程度であり、絶縁性能は十分なものとは言えなかった。従って、比誘電率が低い絶縁膜を製造し得る新規な化合物の開発が望まれていた。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、比誘電率が低い絶縁膜を製造し得る新規な化合物を提供することにある。

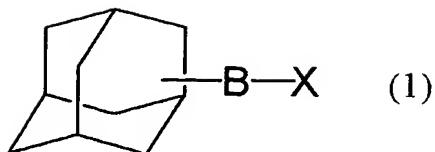
## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

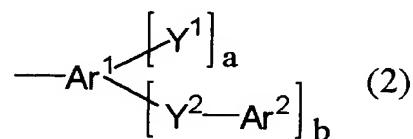
本発明者らは、上記したような問題がない絶縁膜を製造し得る新規な化合物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定構造のアダマンタン化合物が、比誘電率が低い絶縁膜を与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0006】

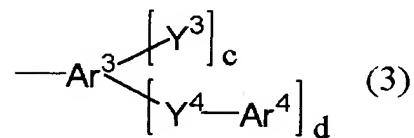
即ち、本発明は、式(1)で示されるアダマンタン化合物を提供するものである。



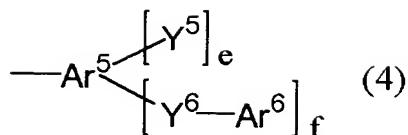
(式中、Bは、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表し、Xは式(2)で示される1価の有機基を表す。)



(式中、Ar<sup>1</sup>は、置換されていてもよい三価以上の芳香族環を表し、Ar<sup>2</sup>は、置換されていてもよいアリール基又は式(3)で示される1価の有機基を表し、Y<sup>1</sup>は、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数2～6のアルキニル基を表し、Y<sup>2</sup>は、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表し、a及びbは、各々0～5の整数を表わすが、a+bは2以上5以下である。)



(式中、Ar<sup>3</sup>は、置換されていてもよい二価以上の芳香族環を表し、Ar<sup>4</sup>は、置換されていてもよいアリール基又は式(4)で示される1価の有機基を表し、Y<sup>3</sup>は、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数2～6のアルキニル基を表し、Y<sup>4</sup>は、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表し、c及びdは、各々0～5の整数を表わし、c+dは1以上5以下である。)



(式中、 $\text{Ar}^5$ は、置換されていてもよい二価以上の芳香族環を表し、 $\text{Ar}^6$ は、置換されていてもよいアリール基を表し、 $\text{Y}^5$ は、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数2～6のアルキニル基を表し、 $\text{Y}^6$ は、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表し、e及びfは、各々0～5の整数を表わし、e+fは1以上5以下である。)

#### 【0007】

本発明の新規なアダマンタン化合物は、上記式(1)で示される。

式(1)中、Bは、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、または炭素数2～6のアルキニレン基を表すが、直接結合であることが好ましい。

炭素数1～6のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

炭素数2～6のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。

炭素数2～6のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ブタジニレン基等が挙げられる。

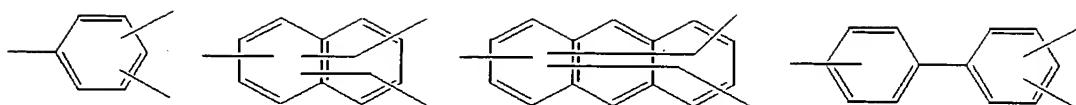
アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基は、直鎖状でも分岐状でもよく、二重結合や三重結合を有する場合、その位置も特に限定されるものではない。

#### 【0008】

Xは、式(2)で示される1価の有機基を表わす。

式(2)中、 $\text{Ar}^1$ は、置換されていてもよい三価以上の芳香族環を表わす。三価以上の芳香族環としては、例えば、以下に示すものなどが挙げられる。

なお、下記式において、ナフタレン環、アントラセン環における結合手は、任意の位置をとり得ることを表わす。



上記の芳香族環は、メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；ヒドロキシ基；フェノキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基；アミノ基の群から選ばれる少なくとも1個の置換基によって置換されていてもよい。

#### 【0009】

$Y^1$  は、炭素数2～6のアルケニル基または炭素数2～6のアルキニル基を表わす。

炭素数2～6のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソブロペニル基、ブテニル基、ブタジニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

炭素数2～6のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、イソプロピニル基、ブチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

アルケニル基、アルキニル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、二重結合及び三重結合の位置も特に限定されるものではない。

#### 【0010】

$Y^2$  は、炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基を表わす。炭素数2～6のアルケニレン基、炭素数2～6のアルキニレン基としては、それぞれ前記と同じものが挙げられる。

#### 【0011】

$A_r^2$  は、置換されていてもよいアリール基または式(3)で示される1価の有機基を表わす。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基またはビフェニル基などが挙げられ、これらの基は、メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；メトキシカ

ルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；ヒドロキシ基；フェノキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基；アミノ基の群から選ばれる少なくとも1個の置換基によって置換されていてもよい。

具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヨードフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、メチルオキシカルボニルフェニル基、アミノフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、エチルナフチル基、ジエチルナフチル基、トリメチルナフチル基、テトラメチルナフチル基、ペンタメチルナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基、フェノキシナフチル基、フルオロナフチル基、クロロナフチル基、ブロモナフチル基、ヨードナフチル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、カルボキシナフチル基、メチルオキシカルボニルナフチル基、アミノナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基などが挙げられる。

a及びbは、各々0～5の整数を表わすが、a+bは2以上5以下であり、中でも、a+bが2又は3であることが好ましい。

### 【0012】

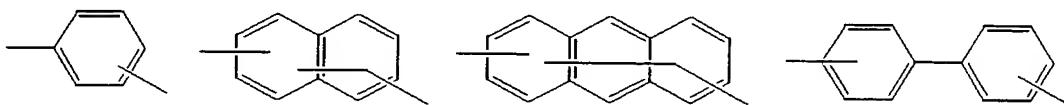
式(3)中、Y<sup>3</sup>は、炭素数2～6のアルケニル基または炭素数2～6のアルキニル基を表わす。炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基としては、前記と同じものが挙げられる。

Y<sup>4</sup>は、炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基を表わす。炭素数2～6のアルケニレン基、炭素数2～6のアルキニレン基としては、前記と同じものが挙げられる。

Ar<sup>3</sup>は、置換されていてもよい二価以上の芳香族環を表わす。

二価以上の芳香族環としては、例えば、以下に示すものなどが挙げられる。

なお、下記式において、ナフタレン環、アントラセン環における結合手は、任意の位置をとり得ることを表わす。



上記の芳香族環は、メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシリル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；ヒドロキシ基；フェノキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基；アミノ基の群から選ばれる少なくとも1個の置換基によって置換されていてもよい。

$A_r^4$  は、置換されていてもよいアリール基または式(4)で示される1価の有機基を表わす。

置換されていてもよいアリール基としては、前記と同じものが挙げられる。

c 及び d は、各々 0～5 の整数を表わすが、c + d は 1 以上 5 以下であり、中でも、c + d が 1 または 2 であることが好ましい。

#### 【0013】

式(4)中、 $Y^5$  は、炭素数 2～6 のアルケニル基または炭素数 2～6 のアルキニル基を表わす。炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基としては、前記と同じものが挙げられる。

$Y^6$  は、炭素数 2～6 のアルケニレン基または炭素数 2～6 のアルキニレン基を表わす。炭素数 2～6 のアルケニレン基、炭素数 2～6 のアルキニレン基としては、前記と同じものが挙げられる。

$A_r^5$  は、置換されていてもよい二価以上の芳香族環を表わす。置換されていてもよい二価以上の芳香族環としては、前記と同じものが挙げられる。

$A_r^6$  は、置換されていてもよいアリール基を表わす。

置換されていてもよいアリール基としては、前記と同じものが挙げられる。

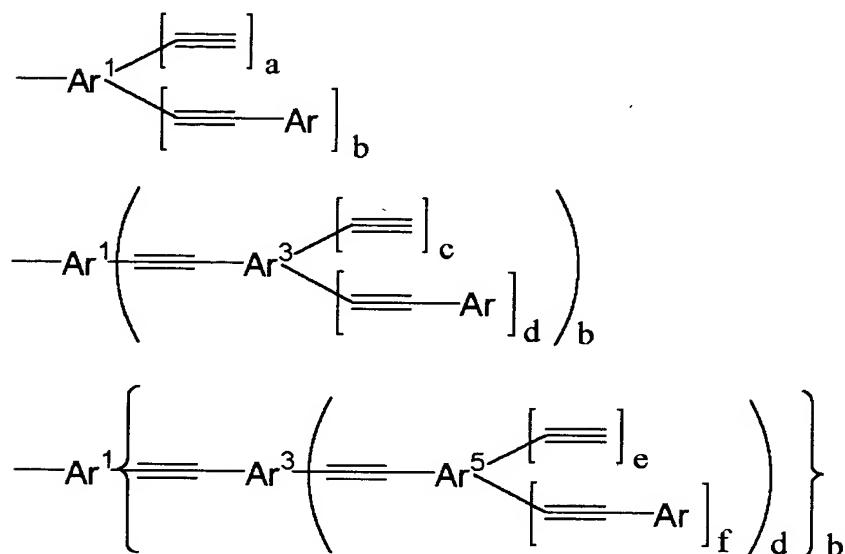
e 及び f は、各々 0～5 の整数を表わすが、e + f は 1 以上 5 以下であり、中でも、e + f が 1 または 2 であることが好ましい。

#### 【0014】

Xは、重合時の反応性が高くなるため、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を含むことが好ましく、Y<sup>1</sup>が炭素数2~6のアルキニル基であり、Y<sup>2</sup>が炭素数2~6のアルキニレン基であることがより好ましい。

## 【0015】

具体的には、Xは、下記の群から選ばれる1価の有機基であることが、より好ましい。

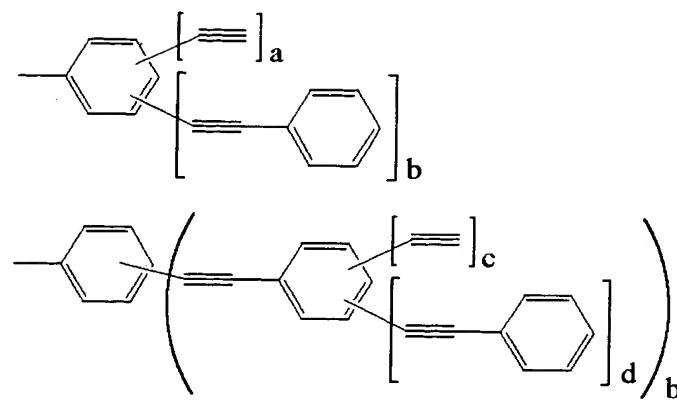


(式中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>5</sup>、a、b、c、d、e及びfは、前記と同じ意味を表わし、Arは置換されていてもよいアリール基を表わす。)

Xが上記の群から選ばれる1価の有機基であると、アルキニレン基同士が反応して芳香族環を形成したり、ポリビニレン骨格又はポリアセチレン骨格を形成するため、得られる絶縁膜の機械的強度が高くなる。

## 【0016】

また、Xは、下記の群から選ばれる1価の有機基であることがさらに好ましい。

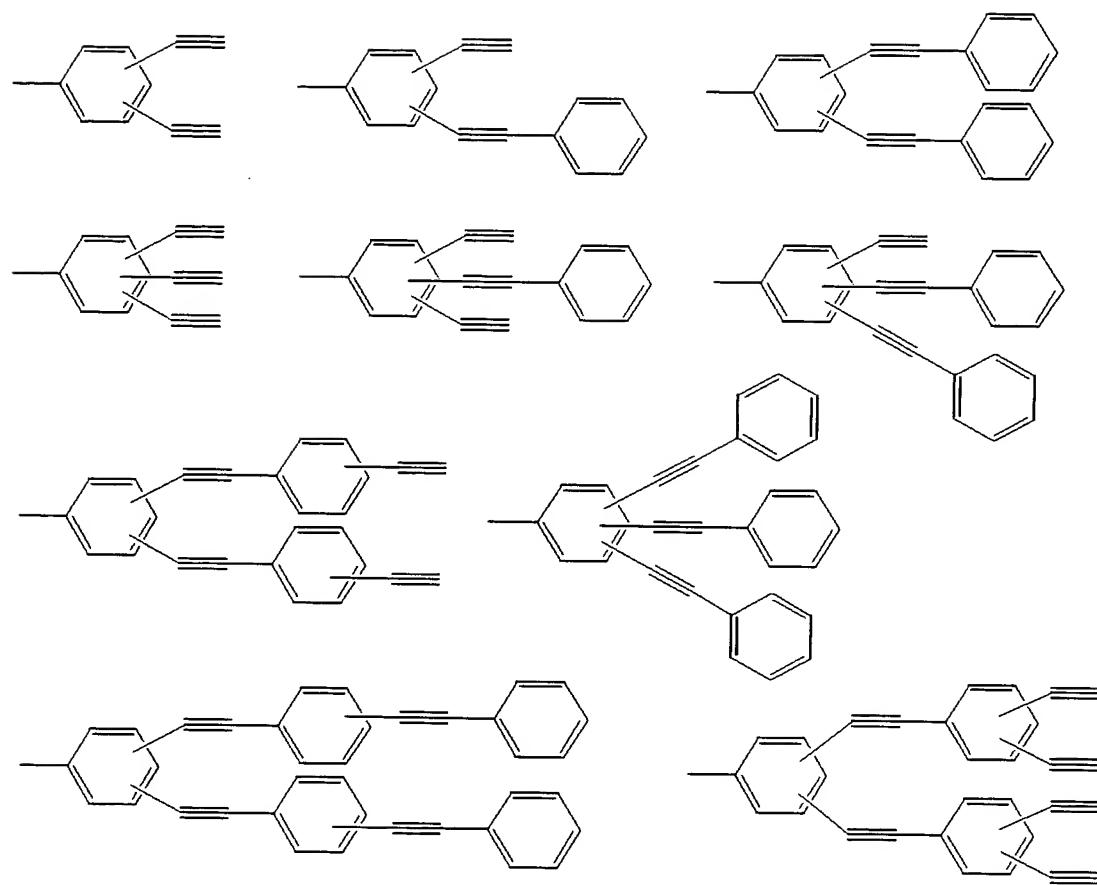


(式中、a、b、c及びdは、前記と同じ意味を表わす。)

Xが上記の群から選ばれる1価の有機基であると、分極性が低く、比誘電率が低い絶縁膜が得られる。

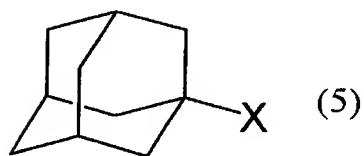
#### 【0017】

さらに、Xは、原料であるアセチレン、エチニルベンゼン、ジエチニルベンゼン等の入手が容易であるため、下記の群から選ばれる1価の有機基であることが特に好ましい。



## 【0018】

式(1)で示される化合物は、出発原料が工業的に入手しやすく、製造が容易であることなどから、式(5)で示される化合物であることが特に好ましい。



(式中、Xは、前記と同じ意味を表わす。)

式(5)で示される化合物としては、例えば、ジエチニルフェニルアダマンタン、エチニルーフェニルエチニルフェニルアダマンタン、ジ(フェニルエチニル)フェニルアダマンタン、トリエチニルフェニルアダマンタン、ジエチニルーフェニルエチニルフェニルアダマンタン、エチニルージ(フェニルエチニル)フェニルアダマンタン、トリ(フェニルエチニル)フェニルアダマンタン、ビス(エ

チニルフェニルエチニル) フェニルアダマンタン、ビス (ジエチニルフェニルエチニル) フェニルアダマンタン、ビス (フェニルエチニルフェニルエチニル) フェニルアダマンタン等が挙げられる。

#### 【0019】

式 (1) で示される化合物のうち、アダマンタンのメチレン基に置換基 - B - X を有する化合物は、例えば、2-ハロゲノアダマンタンと、B の水素原子 (B が直接結合である場合は X の水素原子) をリチウム等で活性化したものを反応させることにより製造することができる。

原料の 2-ハロゲノアダマンタンは、例えば、アダマンタンのメチレン基を硫酸、硝酸、発煙硫酸等の強酸で酸化してカルボニル基とし、これを水素化して水酸基とし、更に、この水酸基を塩素、臭素、ヨウ素等によりハロゲン化することにより製造することができる。

#### 【0020】

また、式 (1) で示される化合物のうち、アダマンタンの橋かけメチン基に置換基 - B - X を有する化合物は、例えば、1-ハロゲノアダマンタンと、H - B - X をカップリング反応させることにより製造することができる。かかるアダマンタンに係るカップリング反応に際しては、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化アンチモン、塩化チタン、臭化アルミニウム、臭化スズ、臭化アンチモン、臭化チタン等のルイス酸を触媒として用いてもよく、該触媒に加えて t-ブチルクロリド、t-ブチルブロミド、t-ブチルヨージド等を共存させてもよい。

原料の 1-ハロゲノアダマンタンは、例えば、アダマンタンの橋かけメチン基を塩素、臭素、ヨウ素等によりハロゲン化することにより製造することができる。

#### 【0021】

絶縁膜形成用塗布液は、式 (1) で示される化合物、該化合物を重合して得られる樹脂、又はこれらの混合物を有機溶剤に溶解することによって得ることができる。

式 (1) で示される化合物を重合する方法としては、公知の重合方法を適用することが可能であり、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシド、アゾ

ビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤によるラジカル重合、硫酸、リン酸、トリエチルアルミニウム等の触媒によるカチオン重合、リチウムナフタレン等の触媒によるアニオン重合、光照射等の光ラジカル重合、加熱することによる熱重合、パラジウム、ニッケル、鉄、コバルト等の金属又は金属錯体等による触媒重合等を挙げることができる。

重合は、通常、式（1）中のX同士が反応することにより進行する。得られる樹脂の具体例としては、ポリ（ジエチルフェニルアダマンタン）、ポリ（エチルーフェニルエチルフェニルアダマンタン）、ポリ（ジ（フェニルエチル）フェニルアダマンタン）、ポリ（トリエチルフェニルアダマンタン）、ポリ（ジエチルーフェニルエチルフェニルアダマンタン）、ポリ（エチニルージ（フェニルエチル）フェニルアダマンタン）、ポリ（トリ（フェニルエチル）フェニルアダマンタン）、ポリ（ビス（エチルフェニルエチル）フェニルアダマンタン）、ポリ（ビス（ジエチルフェニルエチル）フェニルアダマンタン）、ポリ（ビス（フェニルエチルフェニルエチル）フェニルアダマンタン）等が挙げられる。

#### 【0022】

塗布液を得るために用いられる有機溶剤は、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-エトキシメタノール、3-メトキシプロパノール等のアルコール系溶剤；アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、 $\gamma$ ブチロラクトン等のエステル系溶剤；ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、アニソール、フェネトール、ベラトロール等のエーテル系溶剤；メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤などが工業的に入手可能であるため、溶剤として好適であり、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0023】

更に、絶縁膜形成用塗布液には、式（1）で示される化合物の反応性、塗布性等の性能を損なわない範囲で、ラジカル発生剤、非イオン界面活性剤、フッ素系非イオン界面活性剤、シランカップリング剤などの添加剤を添加してもよい。

ラジカル発生剤としては、例えば、t-ブチルパーオキシド、ペンチルパーオキシド、ヘキシリパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

非イオン界面活性剤としては、例えば、オクチルポリエチレンオキシド、デシルポリエチレンオキシド、ドデシルポリエチレンオキシド、オクチルポリプロピレンオキシド、デシルポリプロピレンオキシド、ドデシルポリプロピレンオキシド等が挙げられる。

フッ素系非イオン界面活性剤としては、例えば、パーフルオルオクチルポリエチレンオキシド、パーフルオルデシルポリエチレンオキシド、パーフルオルドデシルポリエチレンオキシド等が挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、トリビニルエトキシシラン等が挙げられる。

## 【0024】

絶縁膜は、該塗布液を、スピンドルコーティング法、ローラーコーティング法、ディップコーティング法、スキャン法等の任意の方法により、基板に塗布した後、溶剤を加熱処理で除去することにより形成することができる。

加熱処理の方法は、特に限定されないが、一般的に使用されているホットプレート加熱、ファーネス炉を使用した方法、RTP (Rapid Thermal Processor) 等によるキセノンランプを使用した光照射加熱等を適用することができる。

## 【0025】

加熱処理によって、式（1）で示される化合物や該化合物を重合して得られる樹脂中のX同士がカップリングして3次元構造を形成することにより、機械的強度、耐熱性に優れた絶縁膜を形成することが可能となる。

また、本発明の絶縁膜形成用塗布液に予め発泡剤を添加して多孔質膜を形成することもできる。

多孔質膜を形成するために添加する発泡剤としては、特に限定されないが、例えば、該塗布液の溶媒よりも高沸点の有機化合物や、式（1）で示される化合物を重合して得られる樹脂よりも熱分解温度の低い樹脂などが挙げられる。

加熱処理の温度は、200～450℃が好ましく、より好ましくは250～400℃であり、加熱時間は通常、1分～10時間である。

このようにして得られる絶縁膜の比誘電率は、通常、2.5以下であり、高速演算デバイス用途に極めて有用である。

#### 【0026】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基いてさらに詳細に説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

#### 【0027】

##### 製造例1

300mL四つ口フラスコに、1-ブロモアダマンタン20.0g、臭化アルミニウム4.6g、及び、1,3-ジブロモベンゼン100mLを仕込み、氷浴で0℃を保ちながら、一晩攪拌した。その後1N塩酸100mLを仕込み、よく攪拌してから有機層を取り出し、水100mLで洗浄した。有機層にメタノール約400mLを加え、析出した結晶を濾別、乾燥し、1-(3,5-ジブロモフェニル)アダマンタン22.4gを得た。

#### 【0028】

##### 製造例2

200mL四つ口フラスコに、製造例1で得られた1-(3,5-ジブロモフェニル)アダマンタン10.0g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム220mg、トリフェニルホスフィン420mg、ヨウ化銅(I)180mg、及び、トリエチルアミン100mLを仕込み、85℃を保ちながら、トリメチルシリルアセチレン6.4gを1時間かけて滴下した。その後4時間同温度で攪拌を続けた。放冷後、溶媒を減圧除去し、残渣にジエチルエーテル150

mLを加え、不溶物を濾別した。濾液を1N塩酸100mL、水100mL×2、飽和食塩水100mLで順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶媒を除去して粗生成物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1-(3,5-ジ(トリメチルシリルエチニル)フェニル)アダマンタン8.8gを得た。

## 【0029】

## 製造例3

500mLフラスコに、製造例2で得られた1-(3,5-ジ(トリメチルシリルエチニル)フェニル)アダマンタン8.8gを仕込み、メタノール200mLとTHF100mL、及び、無水炭酸カリウム0.5gを仕込み、室温で約2時間攪拌した。溶媒をエバポレーターで完全に除去し、残渣を塩化メチレン200mLに溶解させ、1N塩酸100mL及び水100mLで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤を濾別後、溶媒を除去して、1-(3,5-ジエチニルフェニル)アダマンタン5.5gを得た。

## 【0030】

## 製造例4

100mLフラスコに、製造例3で得られた1-(3,5-ジエチニルフェニル)アダマンタン2.0g、及び、アニソール48gを仕込み、還流させながら18時間加熱し、ポリ(1-(3,5-ジエチニルフェニル)アダマンタン)を得た。GPC分析の結果、この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は約5000であった。

## 【0031】

## 実施例1

製造例3で得られた1-(3,5-ジエチニルフェニル)アダマンタンを、固体分が10%になるようにアニソールに溶解させた。次いで、0.2μmフィルターでろ過して塗布液を調整した。得られた塗布液を4インチシリコンウェハーに回転数2000rpmでスピンドルコートした後、150°Cで1分間プリベークを行い、更に350°Cで30分間加熱処理した。得られた絶縁膜の比誘電率を水銀プローブ法(日本エス・エス・エム SSM495)で測定したところ、2.4

6であった。

【0032】

実施例2

製造例4で得られたポリ(1-(3,5-ジエチニルフェニル)アダマンタン)を、固形分が10%になるようにアニソールに溶解させた。次いで、0.2μmフィルターでろ過して塗布液を調整した。得られた塗布液を4インチシリコンウェハーに回転数2000 rpmでスピンドルコートした後、150°Cで1分間ブリーフを行い、更に350°Cで30分間加熱処理した。得られた絶縁膜の比誘電率を水銀プローブ法(日本エス・エス・エム SSM495)で測定したところ、2.38であった。

【0033】

【発明の効果】

本発明によれば、比誘電率が低い絶縁膜を製造し得る新規な化合物を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

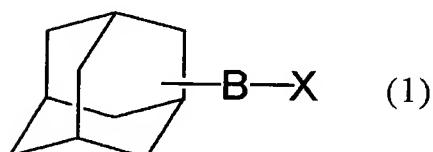
【要約】

【課題】

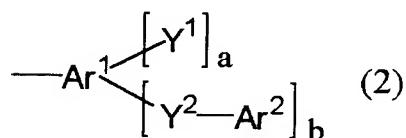
比誘電率が低い絶縁膜を製造し得る新規な化合物を提供する。

【解決手段】

式(1)で示されるアダマンタン化合物。



(式中、Bは、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表し、Xは式(2)で示される1価の有機基を表す。)



(式中、Ar<sup>1</sup>は、置換されていてもよい三価以上の芳香族環を表し、Ar<sup>2</sup>は、置換されていてもよいアリール基又は1価の有機基を表し、Y<sup>1</sup>は、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数2～6のアルキニル基を表し、Y<sup>2</sup>は、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表し、a及びbは、各々0～5の整数を表わすが、a+bは2以上5以下である。)

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社